

离子色谱分离方式和检测方式的选择

分析者对待测离子应有一些一般信息, 首先应了解待测化合物的分子结构和性质以及样品的基体情况, 如无机还是有机离子, 离子的电荷数, 是酸还是碱, 亲水还是疏水, 是否为表面活性化合物等。待测离子的疏水性和水合能是决定选用何种分离方式的主要因素。水合能高和疏水性弱的离子, 如 Cl^- 或 K^+ , 最好用 HPIC 分离。水合能低和疏水性强的离子, 如高氯酸 (ClO_4^-) 或四丁基铵, 最好用亲水性强的离子交换分离柱或 MPIC 分离。有一定疏水性也有明显水合能的 pKa 值在 1 与 7 之间的离子, 如乙酸盐或丙酸盐, 最好用 HPIC 分离。有些离子, 既可用阴离子交换分离, 也可用阳离子交换分离, 如氨基酸, 生物碱和过渡金属等。

很多离子可用多种检测方式。例如测定过渡金属时, 可用单柱法直接用电导或脉冲安培检测器, 也可用柱后衍生反应, 使金属离子与 PAR 或其它显色剂作用, 再用 UV/VIS 检测。一般的规律是: 对无紫外或可见吸收以及强离解的酸和碱, 最好用电导检测器; 具有电化学活性和弱离解的离子, 最好用安培检测器; 对离子本身或通过柱后反应后生成的络合物在紫外可见有吸收或能产生荧光的离子和化合物, 最好用 UV/VIS 或荧光检测器。若对所要解决的问题有几种方案可选择, 分析方案的确定主要由基体的类型、选择性、过程的复杂程度以及是否经济来决定。表 1 和 2 总结了对各种类型离子可选用的分离方式和检测方式。

离子色谱柱填料的发展推动了离子色谱应用的快速发展, 对多种离子分析方法的开发提供了多种可能性。特别应提出的是在 $\text{pH } 0-14$ 的水溶液和 100% 有机溶剂 (反相高效液相色谱用有机溶剂) 中稳定的亲水性高效大容量柱填料的商品化, 使得离子交换分离的应用范围更加扩大。常见的在水溶液中以离子形态存在的离子, 包括无机和有机离子, 以弱酸的盐 ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, KOH 、 NaOH) 或强酸 (H_2SO_4 、甲基磺酸、 HNO_3 、 HCl) 为流动相, 阴离子交换或阳离子交换分离, 电导检测, 已是成熟的方法, 有成熟的色谱条件可参照。对近中性的水可溶的有机“大”分子 (相对常见的小分子而言), 若待测化合物为弱酸, 则由于弱酸在强碱性溶液中会以阴离子形态存在, 因此选用较强的碱为流动相, 阴离子交换分离; 若待测化合物为弱碱, 则由于在强酸性溶液中会以阳离子形态存在, 选用较强的酸作流动相, 阳离子交换分离; 若待测离子的疏水性较强, 由于与固定

相之间的吸附作用而使保留时间较长或峰拖尾,则可在流动相中加入适量有机溶剂,减弱吸附,缩短保留时间、改善峰形和选择性。对该类化合物的分离也可选用离子对色谱分离,但流动相中一般含有较复杂的离子对试剂。此外,对弱保留离子可选用大容量柱和弱淋洗液以增强保留,对强保留离子则反之。表 1, 2 列出了离子色谱中常用的两种主要检测器:电化学检测器(包括电导和安培)和光学检测器。在水溶液中以离子形态存在的离子,即较强的酸或碱,应选用电导检测。具有对紫外或可见光有吸收基团或经柱后衍生反应后(IC 中较少用柱前衍生)生成有吸光基团的化合物,选用光学检测器。具有在外加电压下可发生氧化或还原反应基团的化合物,可选用直流安培或脉冲安培检测。对一些复杂样品,为了一次进样得到较多的信息,可将两种或三种检测器串联使用。